

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenji YAMAMOTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: HARD FILM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. **Date Filed**

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-082955	March 25, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

2825
US

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

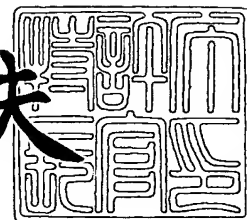
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 9 5 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 9 5 5]

出 願 人 株式会社神戸製鋼所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 9 5 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 15PK5461

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06

【発明の名称】 硬質皮膜

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 山本 兼司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 大元 誠一郎

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 武田 実佳子

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社 神戸製鋼所

【代理人】

【識別番号】 100089196

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶 良之

【選任した代理人】

【識別番号】 100104226

【弁理士】

【氏名又は名称】 須原 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103969

【包括委任状番号】 0000795

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質皮膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ を含んでなる硬質皮膜であって、Mは周期律表3A、4A、5A族、6A族の元素およびAlから選択される1種以上の元素であると共に、

$$0.45 \leq x \leq 0.98$$

$$0 \leq d \leq 1$$

(ただし、xはSiの原子比、 $1-x$ はMの原子比、dはNの原子比、 $1-d$ はCの原子比を示すものである)であることを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜。

【請求項2】 酸素を原子比で0.01～0.2含有する請求項1記載の硬質皮膜。

【請求項3】 X線回折で測定される皮膜中の $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ の(111)面の回折線の半値幅が 1.5° 以上である請求項1または2記載の硬質皮膜。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の硬質皮膜と、

$(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ を含んでなる硬質皮膜であって、Mは周期律表3A、4A、5A族、6A族の元素およびAlから選択される1種以上の元素であると共に、

$$0 \leq x < 0.45$$

$$0 \leq d \leq 1$$

(ただし、xはSiの原子比、 $1-x$ はMの原子比、dはNの原子比、 $1-d$ はCの原子比を示すものである)である硬質皮膜とを、交互に積層周期1～1000nmで積層した積層構造としたことを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜。

【請求項5】 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ を含んでなる硬質皮膜であって、Mは周期律表3A、4A、5A族、6A族の元素およびAlから選択される1種以上の元素である硬質皮膜が基材上に積層された積層構造の硬質皮膜で

あって、

基材上の最下層の硬質皮膜は、

$$0 \leq x < 0.45$$

$$0 \leq d \leq 1$$

(ただし、 x はS iの原子比、 $1 - x$ はMの原子比、 d はNの原子比、 $1 - d$ はCの原子比を示すものである)であり、

最上層の硬質皮膜は、

$$0.45 \leq x \leq 0.98$$

$$0 \leq d \leq 1$$

であると共に、

最下層の硬質皮膜から最上層の硬質皮膜に向かって各層の硬質皮膜は x が大きくなる傾斜構造を有することを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬質皮膜に関する技術分野に属し、詳細には、水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜に関し、特には、従来の油潤滑に代替して水をベースとした潤滑環境下で使用される摺動部材の潤滑性および耐摩耗性を向上するための硬質皮膜に関する技術分野に属するものである。

【0002】

【従来の技術】

産業機械用の駆動力として、現在、油圧によるものが主流を占めているが、作動媒体（油）の流出に伴う環境汚染の問題や食品産業など衛生上、油の作動媒体としての使用が望ましくない場合、あるいは、ゴミ焼却炉など引火性の問題がある場合もあり、作動媒体を油から無害であると共に引火性のない水へと代替の可能性の検討が行われている。

【0003】

作動媒体を油より水へ転換した場合、次のような問題点がある。即ち、水は油

のような潤滑作用がないために、従来の金属系材料では摺動部において焼き付きが生じるために使用できない。そこで、摺動部材としてセラミックやエンジニアリングプラスチックの使用が提案されているが、これらの材料は金属系材料に比較して高価である上に、加工性や耐衝撃性に劣り、実用化には至っていない。

【0004】

一方、切削工具の耐摩耗性を向上させることを目的として硬質皮膜（被覆層）を被覆した切削工具が提案され、公報等に開示（記載）されている。例えば、特開平2002-18606号公報（特許文献1）には、「切削工具基体に1層又は多層からなる被覆層を被覆した被覆切削工具において、該被覆層の少なくとも1層は $(Cr_a Si_{1-a})(N_x B_{1-x})$ 、但し $0.7 \leq a < 1$ 、 $0.4 \leq x \leq 1$ 、で示される化学組成からなり、かつ、Siの窒化物相及び／又はBの窒化物相を含むCrSi系膜であることを特徴とする被覆切削工具（A）」が記載されている。また、「この被覆切削工具（A）において、該被覆層の少なくとも1層は金属元素として少なくともTiとAlを含み、非金属元素として少なくともNを含むTiAl系膜であることを特徴とする被覆切削工具（B）」が記載されている。更に、「この被覆切削工具（B）において、TiAl系膜とCrSi系膜の夫々の（111）面のX線回折から算出される格子定数を夫々d T及びd Cとしたとき、d T／d Cの値が $0.98 \sim 1.02$ であることを特徴とする被覆切削工具（C）」が記載されている。

【0005】

前述の産業機械用の作動媒体を油より水へ転換した場合、摺動部材として金属系材料に上記のような硬質皮膜（被覆層）を被覆したものを使用することが考えられる。しかしながら、上記公報（特許文献1）に記載された組成の皮膜（被覆層）では、水環境中での潤滑性および耐摩耗性が不十分であり、このため、摺動部での焼き付きを十分に防止することはできない。

【0006】

【特許文献1】

特開平2002-18606号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような事情に着目してなされたものであって、その目的は、水環境下において優れた潤滑性および耐摩耗性を有する硬質皮膜を提供しようとするものである。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。本発明は、水環境下において優れた潤滑性（以下、水潤滑性ともいう）および耐摩耗性を有する硬質皮膜であり、上記目的を達成できるものである。

【0009】

このようにして完成されて上記目的を達成することのできた本発明は、硬質皮膜に係わり、請求項1～5記載の硬質皮膜（第1～5発明に係る硬質皮膜）であり、それは次のような構成としたものである。

【0010】

即ち、請求項1記載の硬質皮膜は、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}Nd)$ を含んでなる硬質皮膜であって、Mは周期律表3A、4A、5A族、6A族の元素およびA1から選択される1種以上の元素であると共に、

$$0.45 \leq x \leq 0.98$$

$$0 \leq d \leq 1$$

（ただし、 x はSiの原子比、 $1-x$ はMの原子比、 d はNの原子比、 $1-d$ はCの原子比を示すものである）であることを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜である〔第1発明〕。

【0011】

請求項2記載の硬質皮膜は、酸素を原子比で0.01～0.2含有する請求項1記載の硬質皮膜である〔第2発明〕。

【0012】

請求項3記載の硬質皮膜は、X線回折で測定される皮膜中の $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}Nd)$ の(111)面の回折線の半値幅が 1.5° 以上である請求項

1 または 2 記載の硬質皮膜である〔第 3 発明〕。

【0013】

請求項 4 記載の硬質皮膜は、請求項 1～3 のいずれかに記載の硬質皮膜と、
(M_{1-x} , Si_x) ($C_{1-d} N_d$) を含んでなる硬質皮膜であって、M は周期律表 3 A、4 A、5 A 族、6 A 族の元素および A 1 から選択される 1 種以上の元素であると共に、

$$0 \leq x < 0.45$$

$$0 \leq d \leq 1$$

(ただし、 x は Si の原子比、 $1-x$ は M の原子比、 d は N の原子比、 $1-d$ は C の原子比を示すものである) である硬質皮膜とを、
交互に積層周期 1～1000 nm で積層した積層構造としたことを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜である〔第 4 発明〕。

【0014】

請求項 5 記載の硬質皮膜は、(M_{1-x} , Si_x) ($C_{1-d} N_d$) を含んでなる硬質皮膜であって、M は周期律表 3 A、4 A、5 A 族、6 A 族の元素および A 1 から選択される 1 種以上の元素である硬質皮膜が基材上に積層された積層構造の硬質皮膜であって、

基材上の最下層の硬質皮膜は、

$$0 \leq x < 0.45$$

$$0 \leq d \leq 1$$

(ただし、 x は Si の原子比、 $1-x$ は M の原子比、 d は N の原子比、 $1-d$ は C の原子比を示すものである) であり、

最上層の硬質皮膜は、

$$0.45 \leq x \leq 0.98$$

$$0 \leq d \leq 1$$

であると共に、

最下層の硬質皮膜から最上層の硬質皮膜に向かって各層の硬質皮膜は x が大きくなる傾斜構造を有することを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜である〔第 5 発明〕。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明においては、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ 化合物系よりなる硬質皮膜（以下、皮膜ともいう）について、水環境中において優れた潤滑性および耐摩耗性を兼備させるために、M（金属元素）とSiの組成比に関して検討し、以下のように組成を定めた。

【0016】

図3は上記 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ よりなる皮膜について水環境中にて摺動試験を実施したときの摩擦係数とSi量x〔atomic ratio（原子比）〕との関係を示すものである。図3からわかるように、Si量xが0.45以上の領域において摩擦係数は0.05以下の低摩擦係数を示す。このため、Si量xが0.45以上の場合、水潤滑性に優れると共に耐摩耗性に優れたものとなる。従って、Si量x（原子比）の下限値を0.45と定めた。

【0017】

一方、Si量xが大きい（多い）領域では、皮膜が絶縁性となり、成膜が困難になること、及び、皮膜の密着性が低下する挙動が認められたことから、Si量x（原子比）の上限値を0.98と定めた。

【0018】

また、C、Nに関しては、いずれのC、Nの比率であっても、皮膜は水環境中において優れた潤滑性および耐摩耗性を示す。従って、Nの原子比dは0～1と定めた。なお、Cの原子比は $1-d$ で、 $1\sim0$ となる。

【0019】

また、M（金属元素）に関しては、皮膜の硬度を充分高くし、水環境中において優れた耐摩耗性を確保するために、周期律表3A、4A、5A族、6A族の元素およびAlから選択される1種以上の元素と定めた。

【0020】

これらに基づいて、本発明に係る硬質皮膜は、「 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ 」を含んでなる硬質皮膜であって、Mは周期律表3A、4A、5A族、6A族の元素およびAlから選択される1種以上の元素であると共に、

$$0.45 \leq x \leq 0.98$$

$$0 \leq d \leq 1$$

(ただし、 x はSiの原子比、 $1-x$ はMの原子比、 d はNの原子比、 $1-d$ はCの原子比を示すものである)であることを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜」であることとした〔第1発明〕。

【0021】

以上よりわかるように、本発明に係る硬質皮膜は、水環境下において優れた潤滑性および耐摩耗性を有する。

【0022】

本発明に係る硬質皮膜において、Mは前述のように3A、4A、5A族、6A族の元素およびAlから選択される1種以上の元素である。これらの元素の中でも、Crを含有する(MSi)Nは比較的硬度が低く、摺動時における相手傷つけ性が低いこと、及び、皮膜が割れにくいことから、特にCrが推奨される。

【0023】

Si量 x (原子比)が大きくなるに伴って低摩擦係数を示す原因については、詳細は不明であるが、添加されたSiが水環境中のOH基と反応し、軟質潤滑性を有する化合物を形成しているためと推定される。

【0024】

Si量 x (原子比)としては、水環境中における皮膜の摩擦係数をより小さい水準にし、かつ、成膜を容易にすると共に皮膜の密着性を向上させるために、 $x=0.6 \sim 0.9$ とすることが望ましく、更には、 $x=0.7 \sim 0.9$ とすることが一層望ましい。

【0025】

C、Nの原子比に関しては特に制限を設けないが、金属元素Mの種類によっては安定な炭化物を形成しない場合があり、この場合にはNの原子比 d は $0.5 \sim 1$ の範囲とすることが推奨される。このように安定な炭化物を形成しない金属元素Mに該当するものとして、Cr、Alがある。

【0026】

本発明に係る硬質皮膜は、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ を含んでなるも

のであり、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}Nd)$ からのみなることを意味するものではなく、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}Nd)$ からのみなる場合もあるが、これには限定されず、前記成分以外の他成分を含むことができる。

【0027】

この他成分として酸素を含有させ、その含有量を原子比で0.01～0.2となるようにすると、水環境下での皮膜の摩擦係数をより小さい水準にすることができ、このため、水環境下における水潤滑性および耐摩耗性をより高めることができる〔第2発明〕。即ち、酸素の添加によりSiの一部が酸化物となり、水環境中のOH基との結合が促進され、摩擦係数をより小さい水準にすることができる。ただし、原子比で0.01未満では添加の効果が低く、0.1を越えると皮膜の密着性が低下すると共に皮膜が絶縁性になって成膜が困難になることから、酸素を含有させる場合は、その含有量を原子比で0.01～0.2とする。

【0028】

本発明に係る硬質皮膜において、Si量xの低い領域では皮膜はM(CN)化合物の結晶構造（多くの場合は岩塩構造）を有するが、Si量xが増加するに伴い、皮膜の結晶粒が微細化し、Si量xが多い領域では皮膜は非晶質構造となっていることが観測された。図4に示すように、結晶構造の皮膜では表面に微細な凹凸を有しているのに対して、非晶質構造の膜では表面は非常になめらかな（平滑な）構造を有しており、この表面の平滑性が水環境下での低摩擦係数の発現に寄与していると考えられる。ここで、非晶質化の度合いを、X線回折により測定される皮膜中の $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}Nd)$ の(111)面の半値幅で定義する。即ち、この半値幅が大きいほど、非晶質化の度合いが大きいということとする。この半値幅が 1.5° 以上の場合、皮膜表面が非常に平滑であることを見出した。従って、X線回折で測定される皮膜中の $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}Nd)$ の(111)面の回折線の半値幅が 1.5° 以上である場合、皮膜表面が非常に平滑であり、水環境下での摩擦係数がより小さい水準の皮膜となる〔第3発明〕。

【0029】

前述のように、水環境中において、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}Nd)$ よりな

る皮膜は、Si 量 x （原子比）が 0.45 以上の領域において水環境下での摩擦係数が 0.05 以下と低く、水環境下において優れた潤滑性、耐摩耗性を有することを見出したが、図 3 からわかるように、Si 量 x が 0.45 未満の領域であっても水環境下での摩擦係数は 0.3 以下であり、用途によっては使用可能である。更に、Si 量 x が 0.45 以上の皮膜では Si 量 x が 0.45 未満の皮膜に比較して、基材との密着性がわずかに低下する傾向があることから、これを改善するために、Si 量 x が 0.45 未満の被膜（皮膜）と Si 量 x が 0.45 以上の被膜を積層構造にして用いることで、水環境における特性（水潤滑性、耐摩耗性）と被膜密着性の両立が可能であることを見出した。積層の周期は用途によっても異なるが、1～1000 nm の範囲で有効であり、好ましい範囲は 10～100 nm である。

【0030】

更に、上記密着性を改善するために基材上に Si 量 x が 0.45 未満の皮膜を形成し、最表面側にかけて x を増加させるような皮膜構造をとることが有効である。

【0031】

これらに基づき、本発明の第 4～5 発明を完成させた。即ち、第 4 発明に係る硬質皮膜は、請求項 1～3 のいずれかに記載の硬質皮膜（第 1～3 発明に係る硬質皮膜のいずれか）と、

$(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ を含んでなる硬質皮膜であって、M は周期律表 3A、4A、5A 族、6A 族の元素および A1 から選択される 1 種以上の元素であると共に、

$$0 \leq x < 0.45$$

$$0 \leq d \leq 1$$

（ただし、 x は Si の原子比、 $1-x$ は M の原子比、 d は N の原子比、 $1-d$ は C の原子比を示すものである）である硬質皮膜とを、

交互に積層周期 1～1000 nm で積層した積層構造としたことを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜であることとした〔第 4 発明〕。

【0032】

また、第5発明に係る硬質皮膜は、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ を含んでなる硬質皮膜であって、Mは周期律表3A、4A、5A族、6A族の元素およびA1から選択される1種以上の元素である硬質皮膜が基材上に積層された積層構造の硬質皮膜であって、

基材上の最下層の硬質皮膜は、

$$0 \leq x < 0.45$$

$$0 \leq d \leq 1$$

(ただし、 x はSiの原子比、 $1-x$ はMの原子比、 d はNの原子比、 $1-d$ はCの原子比を示すものである)であり、

最上層の硬質皮膜は、

$$0.45 \leq x \leq 0.98$$

$$0 \leq d \leq 1$$

であると共に、

最下層の硬質皮膜から最上層の硬質皮膜に向かって各層の硬質皮膜は x が大きくなる傾斜構造を有することを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜であることとした〔第5発明〕。

【0033】

本発明の第4発明に係る硬質皮膜は、水環境下において優れた潤滑性および耐摩耗性を有すると共に、皮膜密着性に優れている。また、本発明の第5発明に係る硬質皮膜は、水環境下において優れた潤滑性および耐摩耗性を有すると共に、より確実に皮膜密着性に優れている。

【0034】

さらに基材との密着性が必要な場合には、基材直上にMからなる金属中間層を設けてやることも有効である。

【0035】

本発明に係る硬質皮膜は、その用途によっても異なるが、 $0.5 \sim 10 \mu m$ の膜厚を有していればよい。

【0036】

なお、本発明の第2発明に係る硬質皮膜は、第1発明に係る硬質皮膜において酸素(O)を原子比で0.01~0.2含有させたものである。すなわち、第1発明に係る $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d} N_d)$ にOを原子比で0.01~0.2含有させたものを含む硬質皮膜である。これは、次のように表現することができる。

【0037】

即ち、上記の第2発明に係る硬質皮膜は、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_a N_b O_c)$ を含んでなる硬質皮膜であって、Mは周期律表3A、4A、5A族、6A族の元素およびA1から選択される1種以上の元素であると共に、

$$0.45 \leq x \leq 0.98$$

$$0 \leq a \leq 1$$

$$0 \leq b \leq 1$$

$$0 < c < 1$$

$$a + b + c = 1、$$

(ただし、xはSiの原子比、 $1-x$ はMの原子比を示し、aはCの原子比、bはNの原子比、cはOの原子比を示すものである)であることを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜である。

【0038】

【実施例】

本発明の実施例および比較例を以下説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0039】

〔実施例1、比較例1〕

図1に示すようなUBM〔Unbalanced Magnetron Sputtering(非平衡磁場型マグネトロンスパッタリング)〕蒸発源2基を有するスパッタリング装置を用い、このUBM蒸発源2基の一方にM(金属)ターゲット、他方にSiターゲットを取り付け、基材上に皮膜を形成させる成膜を実施した。本実施例1、比較例1においては、MSi(C、N)皮膜〔即ち、 $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d} N_d)$ 〕よ

りなる皮膜] を基材上に成膜した。

【0 0 4 0】

この成膜はMおよびS i のターゲットを同時放電させて行い、ターゲットへの電力投入比を変えることで皮膜組成（即ち、S i の原子比 x 等）を変化させた。成膜ガスにはA r と窒素及び／又はメタンの混合ガスを用い、圧力0. 6 P a でA r と反応ガス（窒素及び／又はメタン）の比は0. 2 ～0. 5 の範囲で制御した。基材へのバイアス印可は5 0 ～1 0 0 V、基材温度は3 0 0 ～4 0 0 ℃の間である。基材には、後述するように、試験の内容に応じて超硬チップ、S U S 3 0 4 製のペーン及びディスクを用いた。

【0 0 4 1】

このようにして得られた成膜材（基材上に皮膜を成膜したもの）について、次の試験を行った。即ち、皮膜の構造解析（組成、X線回折）、皮膜の硬度、皮膜の基材との密着性、表面形態観察を行った。また、図2に示すようなペーンオンディスクタイプの摺動試験にて、純水中にて摺動試験を行い、摩擦係数及び比摩耗量を測定した。荷重はすべて2 0 Nとし、摺動距離は1 k mである。上記試験の結果を表1に示す。

【0 0 4 2】

なお、基材としては、試験の内容に応じて超硬チップ、S U S 3 0 4 製のペーン及びディスクを用いた。即ち、皮膜の構造解析、硬度、密着性、表面形態観察用の成膜材の場合には、基材として鏡面の超硬チップを用い、摺動試験用の成膜材の場合には、S U S 3 0 4 製のペーン及びディスクを用いた。

【0 0 4 3】

前記皮膜の硬度は、マイクロビッカース硬度計にて荷重2 5 k g f、保持時間1 5 秒で測定した。皮膜の基材との密着性は、ダイヤモンド圧子（先端半径2 0 0 ミクロンR）を用いたスクラッチ試験機で垂直荷重範囲0 ～1 0 0 N、荷重増加速度1 0 0 N／分、スクラッチ速度1 0 m m／分にてスクラッチを行い、皮膜が剥離する点で測定した。摺動試験は、図2に示すように、M S i Nをコーティングしたディスク及びペーンの組合せで実施した。ペーン、ディスクの形状は図2に示すとおりである。評価としては、試験中の摩擦係数ならびに摺動試験後の

ベーン側の摩耗体積を算出し、垂直荷重と摺動距離で割った比摩耗量で評価した。摺動試験時の水には蒸留水を使用した。

【0044】

〔実施例2〕

図1に示すようなUBM蒸発源2基を有するスパッタリング装置を用い、このUBM蒸発源2基の一方にM（金属）ターゲット、他方にSiターゲットを取り付け、基材上に皮膜を形成させる成膜を実施した。本実施例2においては、MSi（NO）皮膜〔即ち、 $(M_{1-x}, Si_x)(N_b O_{1-b})$ よりなる皮膜、換言すれば、 $(M_{1-x}, Si_x)(N_b O_c)$ よりなる皮膜（但し、 $b+c=1$ ）〕を基材上に成膜した。

【0045】

この成膜はMおよびSiのターゲットを同時放電させて行い、ターゲットへの電力投入比を変えることで皮膜組成（即ち、Siの原子比x等）を変化させた。成膜ガスにはArと窒素、酸素の混合ガスを用い、圧力0.6PaでArと反応ガス（窒素、酸素）の比は0.2～0.5の範囲で制御した。基材へのバイアス印可は50～100V、基材温度は300～400℃の間である。基材には、実施例1、比較例1の場合と同様に、試験の内容に応じて超硬チップ、SUS304製のベーン及びディスクを用いた。

【0046】

このようにして得られた成膜材（基材上に皮膜を成膜したもの）について、実施例1、比較例1の場合と同様の試験を行った。この試験の結果を表2に示す。

【0047】

〔実施例3〕

図1に示すようなUBM蒸発源2基を有するスパッタリング装置を用い、このUBM蒸発源2基の一方にM（金属）ターゲット、他方にSiターゲットを取り付け、基材上に皮膜を形成させる成膜を実施した。本実施例3においては、積層構造あるいは傾斜組成構造を有するMSi（N）皮膜〔即ち、 $(M_{1-x}, Si_x)(N)$ よりなる皮膜〕を基材上に成膜した。なお、本実施例3に係る積層構造の皮膜は、本発明の第4発明の実施例に相当する。本実施例3に係る傾斜組成構

造の皮膜は、本発明の第 5 発明の実施例に相当する。

【0048】

この成膜に際し、各層の成膜はMおよびSiのターゲットを同時放電させて行い、ターゲットへの電力投入比を変えることにより皮膜組成（即ち、Siの原子比x）を変化させた。成膜ガスにはArと窒素の混合ガスを用い、圧力0.6PaでArと反応ガス（窒素）の比は0.2～0.5の範囲で制御した。基材へのバイアス印可は50～100V、基材温度は300～400℃の間である。基材には、実施例1、比較例1の場合と同様に、試験の内容に応じて超硬チップ、US304製のペーン及びディスクを用いた。

【0049】

このようにして得られた成膜材（基材上に皮膜を成膜したもの）について、実施例1の場合と同様の試験を行った。この試験の結果を表3に示す。

【0050】

〔評価結果〕

(1) 実施例1、比較例1に係る皮膜についての試験結果を表1に示す。なお、表1において、皮膜の硬度はビッカース硬度（HV）であり、これが大きいほど硬いことを示すものである。皮膜の基材との密着性はその数値（N）が大きいほど優れていることを示すものである。摩擦係数はその数値（ μ ）が小さいほど小さくて水潤滑性（水環境下での潤滑性）に優れていることを示すものである。比摩耗量はペーン側の摩耗体積を算出後、垂直荷重と摺動距離で割った値であり、単位荷重、単位摺動距離あたりの摩耗体積（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）を示すものであり、比摩耗量が小さいほど耐摩耗性に優れるといえる（以降の表2～3においても同様）。比摩耗量（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）の欄において、 $1.00\text{E}-07$ は、 1.00×10^{-7} の意味であり、 $6.00\text{E}-08$ は、 6.00×10^{-8} の意味である（以降の表2～3においても同様）。

【0051】

表1からわかるように、表1に示すNo.1～10の皮膜はMがCrであり、この中のNo.1～5の皮膜はSi量x（原子比）が本発明の第1発明に係るSi量x（原子比）の下限值（0.45）よりも小さく、比較例に係る皮膜に相当する。このNo.1

～5 の皮膜は、基材との密着性に優れているものの、硬度（H V）が低く、摩擦係数（ μ ）が0.24～0.09と大きくて水潤滑性が悪く、比摩耗量（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）が $1.00\text{E}-07\sim 2.60\text{E}-07$ と大きくて水環境下での耐摩耗性が悪い。

【 0 0 5 2 】

No.7～9 の皮膜は本発明の第1発明に係る皮膜に相当し、No.6の皮膜は半値幅が2.3であり、本発明の第3発明に係る皮膜に相当する。このNo.6～9 の皮膜は、基材との密着性に優れていると共に、硬度（H V）が高く、摩擦係数（ μ ）が小さくて（ <0.01 ）水潤滑性に優れ、比摩耗量（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）が $1.20\text{E}-08\sim 6.00\text{E}-08$ と小さくて水環境下での耐摩耗性に優れている。中でも、No.8、No.9の皮膜は、比摩耗量（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）が特に小さくて水環境下での耐摩耗性に優れている。

【 0 0 5 3 】

No.10 の皮膜はS i 量 x（原子比）が本発明の第1発明に係るS i 量 x（原子比）の上限値（0.98）よりも大きく、比較例に係る皮膜に相当する。このNo.10 の皮膜は、硬度（H V）が高く、摩擦係数（ μ ）が小さくて（ <0.01 ）水潤滑性に優れ、比摩耗量（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）が $1.00\text{E}-08$ と小さくて水環境下での耐摩耗性に優れているものの、基材との密着性が悪い（40N）。

【 0 0 5 4 】

表1に示すNo.11～20の皮膜はMがT iであり、この中のNo.11～15の皮膜はS i 量 x（原子比）が本発明の第1発明に係るS i 量 x（原子比）の下限値よりも小さく、比較例に係る皮膜に相当する。このNo.11～15の皮膜は、基材との密着性に優れているものの、摩擦係数（ μ ）が0.13～0.27と大きくて水潤滑性が悪く、比摩耗量（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）が大きくて水環境下での耐摩耗性が悪い。

【 0 0 5 5 】

No.17～19の皮膜は本発明の第1発明に係る皮膜に相当し、No.16 の皮膜は半値幅が2.6であり、本発明の第3発明に係る皮膜に相当する。このNo.16～19 の皮膜は、基材との密着性に優れていると共に、硬度（H V）が高く、摩擦係数が小さくて（ $<0.01\mu$ ）水潤滑性に優れ、比摩耗量（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）が小さくて水環境下での耐摩耗性に優れている。中でも、No.18、No.19 の皮膜は、比摩耗量（ $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ）が特に小さくて水環境下での耐摩耗性に優れている。

【0056】

No.20 の皮膜は S i 量 x (原子比) が本発明の第 1 発明に係る S i 量 x (原子比) の上限値 (0.98) よりも大きく、比較例に係る皮膜に相当する。この No.20 の皮膜は、硬度 (HV) が高く、摩擦係数 (μ) が小さくて (<0.01) 水潤滑性に優れ、比摩耗量 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) が小さくて水環境下での耐摩耗性に優れているものの、基材との密着性が悪い (40N)。

【0057】

表 1 に示す No.21 ~23 の皮膜は、C を含有するものであり、前記 No.8 の場合に比べて、N 量 d (原子比) が小さいか、または、N 量 d = 0 のものである。いずれも、本発明の第 1 発明に係る皮膜に相当する。C 量の増大 (N 量 d の減少) に伴い、基材との密着性が低下し、硬度 (HV) が低下している。

【0058】

(2) 実施例 2 に係る皮膜についての試験結果を表 2 に示す。表 2 からわかるように、表 2 に示す No.1~5 の皮膜は M が Cr であり、この中の No.1 の皮膜は表 1 に示した No.8 の皮膜に相当し、No.2~4 の皮膜は本発明の第 2 発明に係る皮膜に相当する。

【0059】

表 2 からわかるように、No.2~4 の皮膜は No.1 の皮膜 (表 1 では No.8 の皮膜) に比べて、比摩耗量 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) が小さくて水環境下での耐摩耗性に優れている。No.5 の皮膜は、酸素量 (原子比) が本発明の第 2 発明に係る酸素量 (原子比) の上限値 (0.2) よりも大きく、このため、皮膜の密着性が低下している。

【0060】

表 2 に示す No.6~10 の皮膜は M が Zr であり、この中の No.7~9 の皮膜は本発明の第 2 発明に係る皮膜に相当する。No.7~9 の皮膜は No.6 の皮膜に比べて、比摩耗量 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) が小さくて水環境下での耐摩耗性に優れている。No.10 の皮膜は酸素量が本発明の第 2 発明に係る酸素量 (原子比) の上限値 (0.2) よりも大きく、このため、皮膜の密着性が低下している。

【0061】

なお、表 2 に示す No.5 の皮膜、No.10 の皮膜は、表 1 に示した比較例に係る皮

膜全般に比べて皮膜硬度が低くなっているが、水環境下での比摩耗量($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)が小さくて耐摩耗性に優れている。また、表1に示したNo.20（比較例）に係る皮膜は、密着性に多少劣っている。従って、表2に示すNo.5の皮膜、No.10の皮膜は、密着性と水環境下での耐摩耗性の両立を考えると、本発明の第2発明の実施例に係る皮膜よりは劣るが、本発明の第1発明の実施例に対する比較例より優れているということになる。

【0062】

表2において、MがCrの場合とZrの場合を比較する。即ち、 $(\text{Cr}_{1-x}, \text{Si}_x)(\text{NbO}_c)$ よりなる皮膜と $(\text{Zr}_{1-x}, \text{Si}_x)(\text{NbO}_c)$ よりなる皮膜とを、両者のx、b、cが同一の条件で、比較する〔例えば、No.2の皮膜とNo.7の皮膜とを比較する〕。MがCrの場合は、MがZrの場合に比べて、水環境下での比摩耗量($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)が小さくて耐摩耗性に優れている。

【0063】

(3) 実施例3に係る皮膜についての試験結果を表3に示す。表3に示すNo.1～4の皮膜は、本発明の第4発明に係る皮膜であり、皮膜1と皮膜2を交互に表3に示す積層周期で積層したものである。このとき、基材上の最下層の皮膜は皮膜1、最上層の皮膜は皮膜2となるようにした。この皮膜2の組成は、表1に示したNo.8のものと同様である。No.1～4の皮膜の間では、積層周期が異なる。

【0064】

これらのNo.1～4の皮膜は、表1に示したNo.8の皮膜に比べて、基材との密着性に優れていることがわかる。また、積層周期が増えるに伴い、摩擦係数および比摩耗量には大きな変化はないが、密着性が改善される傾向がある。

【0065】

表3に示すNo.6の皮膜は、本発明の第5発明に係る皮膜であり、基材上の最下層の皮膜は表3において基材側と表示した皮膜、最上層の皮膜は表3において最表面側と表示した皮膜である。この最下層の硬質皮膜から最上層の硬質皮膜に向かって各層の硬質皮膜はSi量x（原子比）が大きくなる傾斜構造を有する。

【0066】

上記No.6の皮膜は、表1に示したNo.8の皮膜に比べて、基材との密着性に優れ

ていることがわかる。

【0067】

【表1】

	M	1- α	α	1-d	d	硬度	密着性	摩擦係数	比摩擦量	半値幅
		M	Si	C	N	HV	N	μ	mm ³ /N-m	°
1	Cr	1	0	0	1	1500	80	0.12	1.00E-07	0.36
2	Cr	0.95	0.05	0	1	1550	75	0.15	1.50E-07	0.37
3	Cr	0.9	0.1	0	1	1570	75	0.24	2.60E-07	0.45
4	Cr	0.75	0.25	0	1	1650	75	0.22	2.30E-07	1.2
5	Cr	0.6	0.4	0	1	1700	72	0.09	1.20E-07	1.48
6	Cr	0.5	0.5	0	1	2000	67	<0.01	6.00E-08	2.3
7	Cr	0.35	0.65	0	1	2050	67	<0.01	4.20E-08	(111)検出不可
8	Cr	0.2	0.8	0	1	2000	65	<0.01	3.40E-08	(111)検出不可
9	Cr	0.1	0.9	0	1	2010	65	<0.01	1.20E-08	(111)検出不可
10	Cr	0	1	0	1	1900	40	<0.01	1.00E-08	(111)検出不可
11	Ti	1	0	0	1	2000	70	0.13	2.00E-07	0.25
12	Ti	0.95	0.05	0	1	2200	70	0.16	2.30E-07	0.27
13	Ti	0.9	0.1	0	1	2300	68	0.27	4.50E-07	0.27
14	Ti	0.75	0.25	0	1	2250	67	0.24	3.50E-07	0.8
15	Ti	0.6	0.4	0	1	2200	65	0.13	3.40E-07	1.45
16	Ti	0.5	0.5	0	1	2150	64	<0.01	8.00E-08	2.6
17	Ti	0.35	0.65	0	1	2200	63	<0.01	5.50E-08	(111)検出不可
18	Ti	0.2	0.8	0	1	2150	63	<0.01	3.20E-08	(111)検出不可
19	Ti	0.1	0.9	0	1	2100	57	<0.01	2.80E-08	(111)検出不可
20	Ti	0	1	0	1	2010	40	<0.01	1.00E-08	(111)検出不可
21	Cr	0.2	0.8	0.4	0.6	2050	65	<0.01	3.40E-08	(111)検出不可
22	Cr	0.2	0.8	0.2	0.8	1950	55	<0.01	3.20E-08	(111)検出不可
23	Cr	0.2	0.8	1	0	1900	55	<0.01	3.20E-08	(111)検出不可

【0068】

【表2】

		1-x	x		b	1-b	硬度 HV	密着性 N	摩擦係数 μ	比摩擦耗量 mm ³ /N-m
	M	M	Si	C	N	0				
1	Cr	0.2	0.8	0	1	0	2000	65	<0.01	3.40E-08
2	Cr	0.2	0.8	0	0.98	0.02	2000	65	<0.01	2.30E-08
3	Cr	0.2	0.8	0	0.92	0.08	2000	65	<0.01	2.40E-08
4	Cr	0.2	0.8	0	0.85	0.15	1950	65	<0.01	3.10E-08
5	Cr	0.2	0.8	0	0.75	0.25	1700	45	0.03	6.70E-08
6	Zr	0.2	0.8	0	1	0	2350	65	<0.01	4.20E-08
7	Zr	0.2	0.8	0	0.98	0.02	2350	65	<0.01	2.90E-08
8	Zr	0.2	0.8	0	0.92	0.08	2250	65	<0.01	2.50E-08
9	Zr	0.2	0.8	0	0.88	0.12	2200	65	<0.01	3.30E-08
10	Zr	0.2	0.8	0	0.75	0.25	1900	45	0.03	7.00E-08

【0069】

【表 3】

	皮膜 1	皮膜 2	積層周期 nm	硬度 HV	密着性 N	摩擦係数 μ	比摩耗量 mm ³ /N-m
1	(Cr0.95Si0.05)N	(Cr0.2Si0.8)N	2	1950	70	<0.01	4.50E-08
2	(Cr0.95Si0.05)N	(Cr0.2Si0.8)N	20	1950	68	<0.01	3.40E-08
3	(Cr0.95Si0.05)N	(Cr0.2Si0.8)N	300	1950	72	<0.01	3.60E-08
4	(Cr0.95Si0.05)N	(Cr0.2Si0.8)N	800	1950	74	<0.01	4.10E-08
5	基材側	最表面					
6	(Cr0.95Si0.05)N	(Cr0.2Si0.8)N	傾斜構造	1950	76	<0.01	3.50E-08

【0070】

【発明の効果】

本発明に係る硬質皮膜によれば、水環境下において優れた潤滑性（水潤滑性）および耐摩耗性を得ることができる。従って、産業機械等の作動媒体を油より水

へ転換した場合の摺動部材の被覆層として好適に用いることができ、水環境下での摺動部材の潤滑性および耐摩耗性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例に係る皮膜の形成（成膜）用のスパッタリング装置の概要を示す模式図である。

【図 2】 実施例に係る皮膜の摺動試験の概要を示す模式図である。

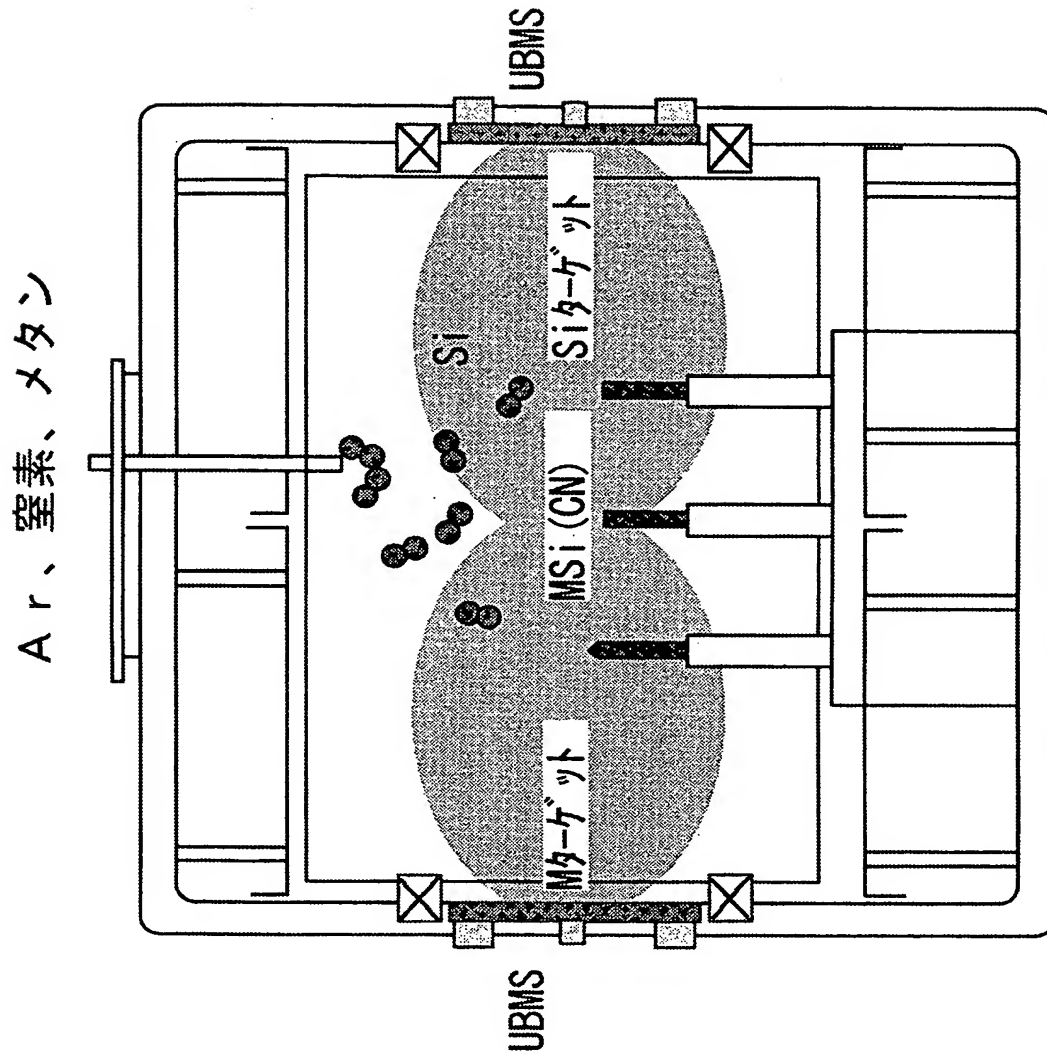
【図 3】 (M_{1-x}, Si_x) $(C_{1-d} N_d)$ 皮膜について水環境中にて摺動試験をしたときの x / atomic ratio（原子比）と Friction Coef.（摩擦係数）との関係を示す図である。

【図 4】 結晶質（半値幅 0.37° ）の皮膜および非晶質（半値幅 $> 1.5^\circ$ ）の皮膜の表面状態を示す図である。

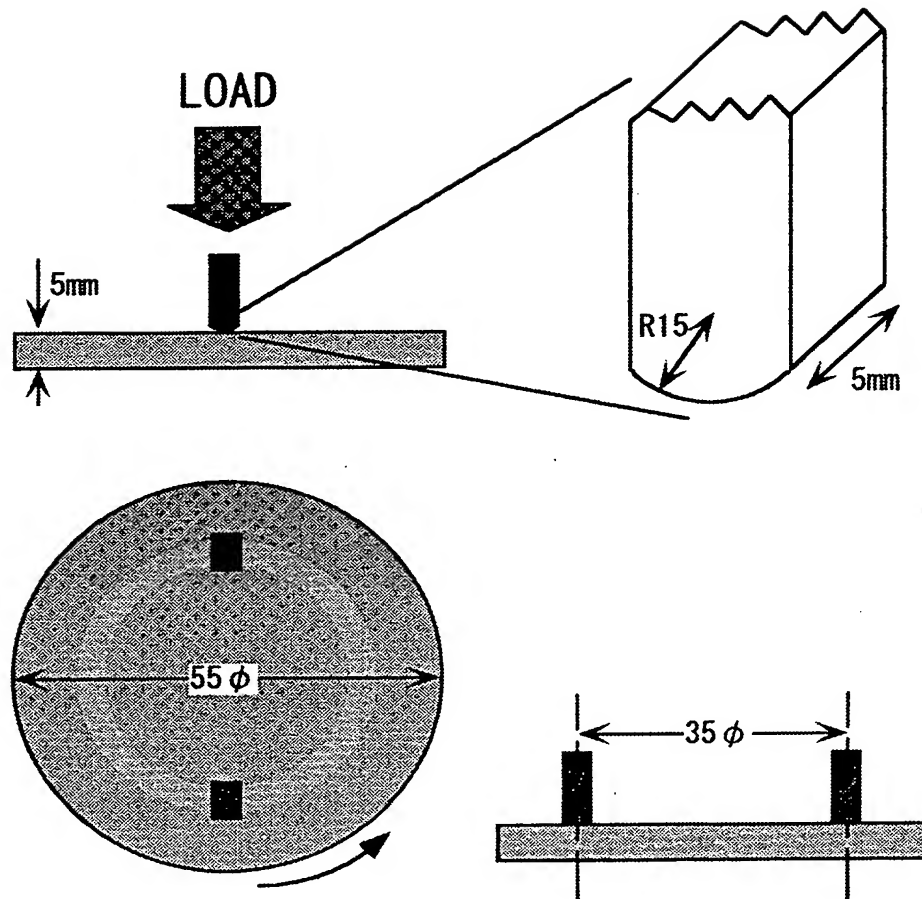
【書類名】

図面

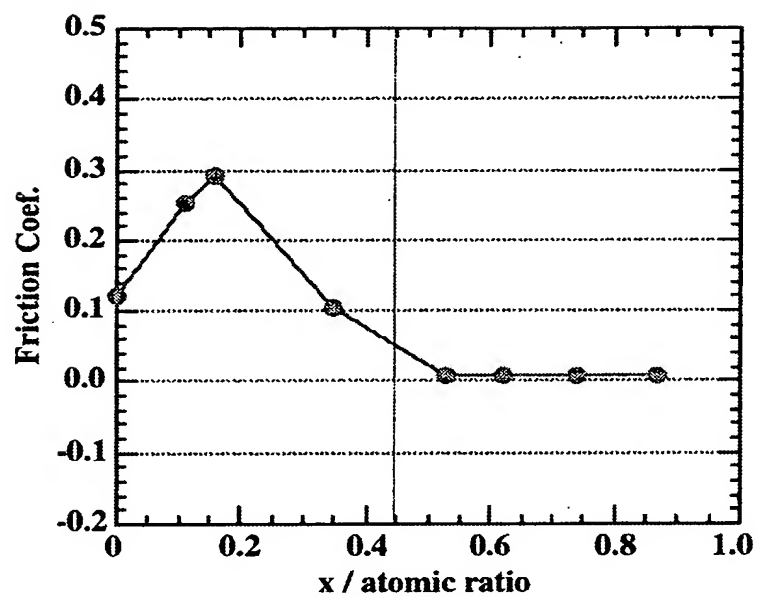
【図 1】



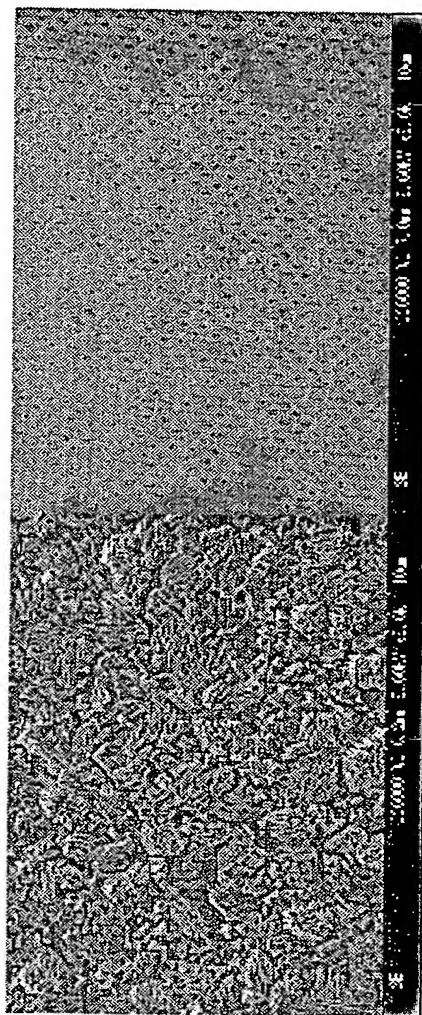
【図 2】



【図 3】



【図 4】



結晶質 (半値幅 0.37°) 非晶質 (半値幅 $> 1.5^\circ$)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水環境下において優れた潤滑性および耐摩耗性を有する硬質皮膜を提供する。

【解決手段】 (1) $(M_{1-x}, Si_x)(C_{1-d}N_d)$ を含んでなる硬質皮膜であって、Mは周期律表 3 A、4 A、5 A 族、6 A 族の元素および A 1 から選択される 1 種以上の元素であると共に、 $0.45 \leq x \leq 0.98$ 、 $0 \leq d \leq 1$

(ただし、x は Si の原子比、 $1-x$ は M の原子比、d は N の原子比、 $1-d$ は C の原子比を示すものである) であることを特徴とする水環境中で優れた潤滑性および耐摩耗性を発揮する硬質皮膜、(2) 前記硬質皮膜において酸素を原子比で 0.01~0.2 含有するもの等。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 9 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 1 9 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 3 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目 1 0 番 2 6 号

氏 名

株式会社神戸製鋼所